

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-215510

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/26

(21)Application number : 11-014722

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.1999

(72)Inventor : NISHIMURA KAZUHIRO  
TERADA MASATO

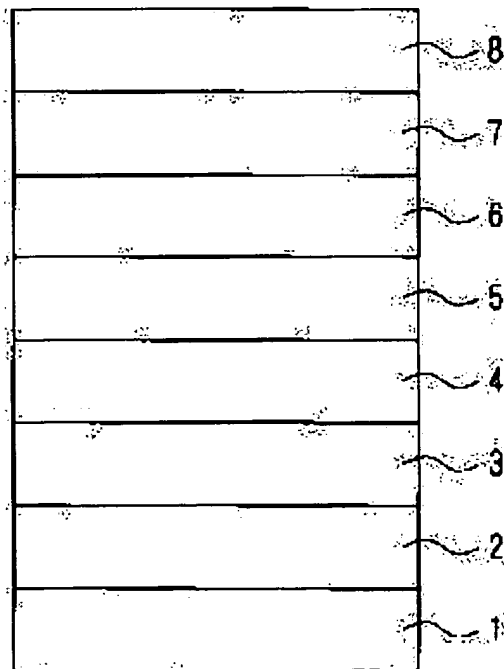
## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical information recording medium which does not require an initialization step, ensures a wide recording power range in which information can be correctly recorded and is superior in overwriting power tolerance and also in durability in repetitive recording.

SOLUTION: A 1st protective layer 2, a crystallization accelerating layer 3, a 1st recording layer 4 comprising a Ge-Sb-Te alloy, a 2nd recording layer 5, a 2nd protective layer 6 and a reflection layer 7 are successively formed on a substrate 1 by sputtering. The formation of the crystallization accelerating layer 3 is carried out by using a Bi target and introducing a gaseous Ar-N<sub>2</sub> mixture.

The formation of the 2nd recording layer 5 is carried out, by using the Ge-Sb-Te alloy target and introducing the mixed gas of Ar-N<sub>2</sub>.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-215510

(P2000-215510A)

(43)公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 2 2

5 1 1

5 3 3

7/26

F I

G 1 1 B 7/24

5 2 2 B

5 2 2 A

5 1 1

5 3 3 H

テーマコード(参考)

5 D 0 2 9

5 D 1 2 1

7/26

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平11-14722

(22)出願日

平成11年1月22日(1999.1.22)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 西村 和浩

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 寺田 正人

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 100066980

弁理士 森 哲也 (外2名)

Fターム(参考) 5D029 JA01 JB03 JB35 NA07

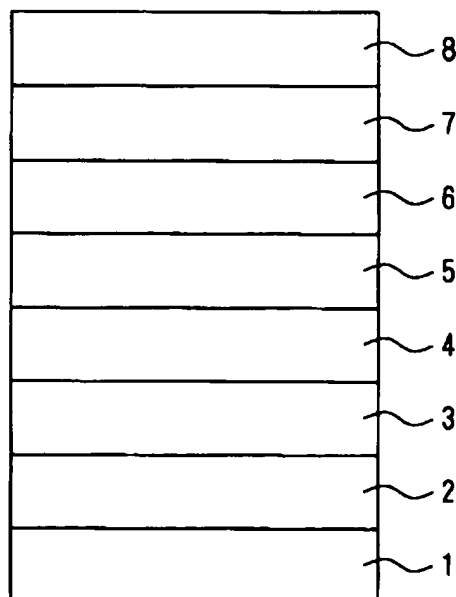
5D121 AA01 AA03 EE03 EE17

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体

(57)【要約】

【課題】初期化工程が不要であって、情報を正しく記録できる記録パワー範囲が広く、オーバーライトパワートレランスにも優れ、さらに繰り返し記録の耐久性にも優れた光情報記録媒体を得る。

【解決手段】基板1の上に、第一保護層2、結晶化促進層3、Ge-Sb-Te系合金からなる第一記録層4、第二記録層5、第二保護層6、および反射層7を順次スパッタリング法で成膜する。結晶化促進層3の成膜は、Biからなるターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガスを導入して行う。第二記録層5の成膜は、Ge-Sb-Te合金からなるターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガスを導入して行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基板上に少なくとも、記録層の結晶化を促進する結晶化促進層、照射光の強度に応じて結晶および非晶質間の相変化が可逆的になされる記録層、および反射層が順次積層されている光情報記録媒体において、

結晶化促進層の組成は、ビスマス (Bi) を主成分とし、窒素を所定範囲で含有するものであり、

記録層は、基板側に積層された第一記録層と反射層側に積層された第二記録層とからなり、第一記録層の組成は、Ge、Sb、およびTeの3元素を主成分とするものであり、第二記録層の組成は、Ge、Sb、およびTeの3元素を主成分とし、窒素を所定範囲で含むものであることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 第一記録層と第二記録層の合計膜厚は15nm以上35nm以下であり、第一記録層の膜厚は14nm以上であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、良好な繰り返し記録・消去特性を有しながら、初期化工程を不要にできる、相変化型の光情報記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】レーザ光等の光を利用して情報の記録および再生を行う技術は公知であり、種々の書き換え可能な光情報記録媒体の開発が盛んに進められている。光情報記録媒体の一形態である相変化型光ディスクでは、記録層として、照射光の強度に応じて結晶-非晶質間で可逆的に相変化する材料を使用しており、その記録・消去原理は例えば以下の通りである。

【0003】すなわち、記録層の記録マークを形成する部分には、ピークパワー（記録パワー）のレーザ光を照射して融点以上に加熱した後急冷することによって、記録層材料を非晶質化する。記録層の記録マークを形成しない部分（記録マークを消去する部分）には、バイアスパワー（消去パワー）のレーザ光を照射して結晶化温度以上に加熱した後徐冷することによって、記録層材料を結晶化する。

【0004】したがって、記録層に、記録信号に応じて強度変調させたレーザ光を照射することにより、情報の記録および消去が行われる。また、記録層の結晶部分と非晶質部分とでは反射率に差があるため、記録層にリードパワー（再生パワー）のレーザ光を照射して反射率を測定することにより、情報の再生が行われる。このように、相変化型光ディスクは、レーザ光のパワーを変化させるだけで、古い情報を消去しながら新たな情報を記録すること（オーバーライト）ができるため、特に有望視されている。

【0005】特開昭62-53886号公報には、相変

化型光ディスクの記録層用材料として、カルコゲン合金であるGe-Te-Sb合金を使用することが開示されている。記録層材料としてカルコゲン合金を用いた相変化光ディスクには、記録・消去時の熱による基板変形の防止、記録層の酸化防止、基板に設けた案内溝に沿っての記録層物質の移動や変形の防止を目的として、通常、記録層の直下および／または直上に保護層が設けられている。このような保護層の材料としては、金属あるいは半金属の酸化物、炭化物、フッ化物、硫化物、窒化物から選ばれた少なくとも一種類が使用されている。

【0006】ここで、案内溝に沿っての記録層物質の移動とは、記録層の熔融時に、記録層をなす物質がディスクの半径方向や周方向にわずかに移動する現象である。特定の記録領域（同じ記録セクタ）に同じパターンの信号を繰り返し記録すると、この物質移動が蓄積されて、記録セクタの始端部と終端部で、記録層に破れや膜厚変化が生じることがある。そのような状態となると、再生信号の波形が消失したり、劣化したりする現象が生じる。この現象は、一般的に「記録セクタの始終端部における波形潰れ」と呼ばれている。

【0007】また、再生光の反射率を高くするとともに記録層の冷却を促進するために、記録層の基板とは反対側の面に反射層を設けることも行われている。そして、透明基板上に、カルコゲン合金からなる記録層と、直下および／または直上に設けた保護層と、記録層の基板側とは反対側に設けた反射層（例えばAl合金）とを有する三層または四層構造の相変化型光ディスクは、信号振幅が大きくなるとともに繰り返し記録特性も高くなるため、相変化型光ディスクの主流となっている。

【0008】このような相変化型光ディスクは、スパッタリング法や蒸着法等により各層をなす薄膜を基板に対して順次形成することによって作製されるが、成膜直後の記録層が非晶質状態にあるため、レーザビームを照射して全面を結晶化した後に出荷される。この工程は一般に初期化工程と称される。しかしながら、この初期化工程は、最も効率の良いレーザビーム照射法によっても、直径120mmの光ディスク全体を初期化するためには1分弱の時間を要し、光ディスクを製造する上でコスト上昇の原因となっている。すなわち、光ディスクの各製造工程で一枚の処理にかかる時間（タクト時間）を考えた時、初期化工程にかかる時間は基板の成形工程や成膜工程と比較して長い。したがって、例えば成膜工程のタクト時間が8秒である場合に、初期化工程への移行時のタイムロスをなくすためには、非常に高価な初期化装置が少なくとも6〜7台は必要となる。その結果、初期化工程を行うことで光ディスクの製造コストが高くなっている。

【0009】初期化工程にかかる時間を短縮する方法としては、例えば特開平5-342629号公報に、結晶化し易い連続膜あるいは島状の不連続膜からなる補助層

を、記録層に接して設けることが記載されている。また、この補助層の構成材料としては、テルル (Te)、セレン (Se)、または Te と Se とを含む化合物が挙げられている。しかしながら、この方法では、記録層の初期化にかかる時間を短縮することはできるが、初期化工程を不要にすることは困難である。

【0010】初期化工程を不要にすることのできる相変化型光ディスクは、例えば WO (国際公開番号) 98/47142 号の国際公開報に開示されている。この公報には、基板の一方の面に、ビスマス (Bi) を主成分として窒素を含む材料からなる結晶化促進層を成膜した後、この結晶化促進層の直上に Ge-Te-Sb 合金からなる記録層を成膜することにより得られた相変化型光ディスクが記載されている。この光ディスクによれば、結晶化促進層の存在により成膜直後の記録層が結晶状態にあるため、初期化工程を不要にすることができる。とともに、結晶化促進層に含まれている窒素の作用により、繰り返し特性が向上する効果が得られる。

【0011】一方、デジタル情報の記録では、先ず、符号化規則に基づいて記録情報を符号列に変換した後、この符号列を記録媒体に記録することが行われる。相変化型光ディスクの記録方式には、マークポジション方式とマークエッジ方式がある。マークポジション方式では、記録マークの長さを一定として、記録マークの中心に符号列の 1 を対応させて記録する。マークエッジ方式では、記録マークの長さを可変として、記録マークの前端部および後端部の位置に、符号列の 1 を対応させて記録する。したがって、一つの記録マークに対応する情報量は、マークポジション方式よりマークエッジ方式の方が多くなる。そのため、情報の記録密度は、マークエッジ方式の方がマークポジション方式より高い。

【0012】近年では、光ディスクの大容量化に伴い、マークエッジ方式を採用して高密度記録を行うようになってきたが、マークエッジ方式の記録方法で情報を正しく記録・再生するためには、両端位置が正しい位置から厳密にずれないように記録マークを形成する必要がある。この位置ズレ量は、再生信号のジッタ値 (時間方向のずれ) を測定することにより検出できる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の三層または四層構造の相変化型光ディスクには、マークエッジ記録を行う場合に、情報を正しく記録・再生できない (すなわち、再生信号のジッタ値が大きい)、あるいは正しく記録できる記録パワーの範囲が狭い、さらには繰り返し記録の耐久性が不十分であるという問題がある。

【0014】また、WO98/47142 号公報に記載の相変化型光ディスクには、情報を正しく記録できる記録パワー範囲、異なるパワーでのオーバーライトに対するパワーマージン (オーバーライトパワートレランス)、繰り返し記録の耐久性等の点でさらなる改良が望まれていた。本発明は、このような点に着目してなされてきたものであり、初期化工程が不要であって、情報を正しく記録できる記録パワー範囲が広く、オーバーライトパワートレランスに優れ、さらに繰り返し記録の耐久性にも優れた相変化型光ディスクを提供することを課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、透明な基板上に少なくとも、記録層の結晶化を促進する結晶化促進層、照射光の強度に応じて結晶および非晶質間の相変化が可逆的になされる記録層、および反射層が順次積層されている光情報記録媒体において、以下の①および②を特徴とする光情報記録媒体を提供する。

①結晶化促進層の組成は、ビスマス (Bi) を主成分とし、窒素を所定範囲で含有するものである。

②記録層は、基板側に積層された第一記録層と反射層側に積層された第二記録層とからなる。第一記録層の組成は、Ge、Sb、および Te の 3 元素を主成分とするものである。第二記録層の組成は、Ge、Sb、および Te の 3 元素を主成分とし、窒素を所定範囲で含むものである。

【0016】①の結晶化促進層は、例えば、ビスマス (Bi) を主原料とし、成膜雰囲気中に窒素ガスを所定比率で含有させて成膜することにより得られる。②の第二記録層は、例えば、Ge-Sb-Te 系合金を主原料とし、成膜雰囲気中に窒素ガスを所定比率で含有させて成膜することにより得られる。本発明の光情報記録媒体は、結晶化促進層だけでなく記録層にも窒素が含まれているため、WO98/47142 号公報に記載の相変化型光ディスクと比較して、情報を正しく記録できる記録パワー範囲が広く、オーバーライトパワートレランスに優れ、繰り返し記録の耐久性もより高くなる。また、記録層を二層構造として反射層側の第二記録層のみに窒素を含有させたことにより、成膜直後に第一記録層が結晶状態になるため、初期化工程を行わなくても高い反射率を得ることができる。

【0017】結晶化促進層に含まれる窒素の含有量は、多いほど繰り返し特性が向上する効果が高くなるが、多すぎると記録層の結晶化が不十分となるため、繰り返し特性と結晶化とが両立できる適切な範囲内に設定する。例えば、ビスマスからなるターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガスを導入して、スパッタリング法により結晶化促進層を成膜する際には、スパッタリング雰囲気における窒素ガスのアルゴンガスに対する体積比が 0.02 以上 0.30 以下となるようにすることが好ましい。この体積比のより好ましい値は 0.04 以上 0.25 以下である。

【0018】結晶化促進層の膜厚は 0.5 nm 以上 2 nm

m以下であることが好ましい。結晶化促進層の膜厚が0.5nm未満であると、結晶化促進層による記録層の結晶化作用が不十分となる。結晶化促進層の膜厚が2nmを超えると、記録消去特性が劣化する。第二記録層に含まれる窒素の含有量は、多いほど繰り返し特性が向上する効果が高くなるが、多すぎると記録層の結晶化が不十分となるため、繰り返し特性と結晶化とが両立できる適切な範囲内に設定する。例えば、Ge-Sb-Te合金からなるターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガスを導入して、スパッタリング法により第二記録層を成膜する際には、スパッタリング雰囲気における窒素ガスのアルゴンガスに対する体積比が0.01以上0.20以下となるようにすることが好ましい。この体積比のより好ましい値は0.04以上0.14以下である。

【0019】本発明の光情報記録媒体において、第一記録層および第二記録層の主成分をなすGe-Sb-Te系合金は、各構成元素の存在比 $x, y, z$  (Ge:Sb:Te= $x:y:z, x+y+z=1$ ) が下記の

(1) 式～(3) 式を同時に満たすものであることが好ましい。この範囲を図2の三角グラフに斜線で示す。

$$0.1 \leq x \leq 0.4 \quad \cdots (1)$$

$$0.08 \leq y \quad \cdots (2)$$

$$0.45 \leq z \leq 0.65 \quad \cdots (3)$$

ここで、 $x < 0.1$  の場合は、光情報記録媒体としての安定性の点で好ましくない。 $x > 0.4, y < 0.08, z < 0.45, z > 0.65$  の場合は、記録層を結晶化させることが難しいため好ましくない。

【0020】第一記録層および第二記録層の主成分をなす各構成元素の存在比 $x, y, z$  (Ge:Sb:Te= $x:y:z, x+y+z=1$ ) のより好ましい範囲は、下記の(4) 式～(6) 式を同時に満たすものである。

$$0.15 \leq x \leq 0.3 \quad \cdots (4)$$

$$0.12 \leq y \quad \cdots (5)$$

$$0.5 \leq z \leq 0.6 \quad \cdots (6)$$

本発明の光情報記録媒体において、第一記録層と第二記録層の合計膜厚は15nm以上35nm以下であり、第一記録層の膜厚は14nm以上であることが好ましい。

【0021】記録層の合計膜厚は、要求される反射率、コントラスト(記録層の結晶部分と非晶質部分とでの反射率差)、および記録感度等に応じて設定されるが、15nm以上35nm以下であることが好ましい。記録層の合計膜厚が15nm未満であるとコントラストが著しく低下し、35nmを超えると記録感度が著しく低下する。また、成膜直後の反射率は第一記録層の膜厚が厚いほど高くなり、第一記録層の膜厚が14nm以上であると、成膜直後の反射率を15%以上とすることができ

る。

【0022】成膜直後の記録層をより安定な結晶状態とするためには、第一記録層の成膜中の基板温度を、45℃以上で基板の変形温度以下(基板がポリカーボネート

製である場合には110℃以下)となる範囲に高く保持することが好ましい。その具体的な方法としては、①第一記録層の成膜直前に基板または下地である結晶化促進層を加熱することにより、基板温度を予め高くしておく方法、②第一記録層の成膜開始後に基板または結晶化促進層を加熱し始めて、成膜中加熱し続ける方法、③第一記録層の成膜終了直後に基板または成膜面を加熱する方法、④第一記録層の成膜前に行われた成膜により発生して基板に蓄積された熱を利用して、第一記録層の成膜をその直前の成膜終了直後に開始する方法がある。

【0023】加熱方法としては、基板の成膜面(結晶化促進層の表面)に熱線を含む光を照射する方法、基板ホルダー自体をヒータ等で加熱する方法、或いは基板全体を高周波誘導、フラッシュ露光、またはプラズマ処理等によって加熱する方法等が挙げられる。以上のように、本発明の光情報記録媒体は、結晶化促進層および記録層に特徴がある。これ以外の構成に関しては特に限定されず、従来より公知の構成を採用することができる。

【0024】すなわち、基板としては、従来より光ディスクの基板として使用されている、ポリカーボネート樹脂やガラス製の基板が使用できる。これらの基板は、透明であり、光学特性が良好であり、機械的強度が大きく、且つ寸法安定性に優れている。本発明の光情報記録媒体が、基板と結晶化促進層との間に第一保護層を、第二記録層と反射層との間に第二保護層をそれぞれ有する場合には、第一保護層は、硫化亜鉛(ZnS)と二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)とを含む混合物からなるターゲットを用いたスパッタリング法により、酸素(O<sub>2</sub>)ガスおよび水素(H<sub>2</sub>)ガスをスパッタリング雰囲気に添加しないで成膜されたものであって、第二保護層は、硫化亜鉛と二酸化珪素とを含む混合物からなるターゲットを用いたスパッタリング法により、O<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガスをスパッタリング雰囲気に添加して成膜されたものであることが好ましい。

【0025】これにより、第一保護層は、ZnSとSiO<sub>2</sub>との混合物で構成され、実質的にOとHが含まれない(成膜装置内に微量に存在するOおよびHが混入されることはある)組成となり、第二保護層は、ZnSとSiO<sub>2</sub>との混合物にOとHを含む組成となる。このように、第二保護層をなすZnSとSiO<sub>2</sub>との混合膜にのみOとHを含有させて、第一保護層にはOとHを含有させないことにより、記録データの信頼性と繰り返し特性の両方が良好になる効果が得られる。詳細については、WO98/55995号公報に記載されている。

【0026】第二保護層の成膜は、スパッタリング雰囲気

にO<sub>2</sub>ガスおよびH<sub>2</sub>ガスに加えてさらに窒素(N<sub>2</sub>)ガスを添加して行うことが好ましい。N<sub>2</sub>ガスの添加は、O<sub>2</sub>ガスの添加と同じ種類の効果をもたらすが、同じ添加量に対する効果の大きさがO<sub>2</sub>ガス添加の場合よりも小さい。そのため、N<sub>2</sub>ガスを添加すること

により、 $O_2$  ガス添加による効果の微妙な調整を行うことができる。

【0027】第二保護層の形成時に添加する $O_2$  ガスの分圧は $5 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$  Torrであり、 $H_2$  ガスの分圧は $5 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$  Torrであり、 $N_2$  ガスの分圧は $5 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$  Torrであることが好ましい。第一保護層を有する光情報記録媒体の反射率は、第一保護層の膜厚を変化させることにより周期的に変化する。反射率を高くしながら、基板の耐熱性や生産性等を考慮した場合、第一保護層の膜厚は50 nm以上400 nm以下であることが好ましい。第一保護層がZnSと $SiO_2$ との混合物( $SiO_2$ の含有率20 mol%)からなる場合には、波長650 nmでの屈折率が2.02であり、膜厚を70 nm～100 nmの範囲に設定することにより、記録媒体の反射率を高く(15%～20%に)することができる。

【0028】第二保護層の膜厚は主に記録感度に影響する。第二保護層の膜厚が薄すぎると記録層で発生した熱が反射層に逃げやすくなるため、記録感度が低下する。第二保護層の膜厚の好適な範囲は、使用する駆動装置の記録パワーに応じて変化するが、1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、5 nm以上30 nm以下であることがより好ましい。

【0029】本発明の光情報記録媒体を構成する反射層の材料としては、Al、Au、Ni、Ti、Cr等の金属、またはこれらの金属をベースとした合金を使用することができる。このような材料からなる反射層は、熱伝導性が良好であるため、記録層で発生した熱を効率よく逃がすことができる。また、コントラストを高くする効果もある。これらの中でも、AlまたはAuをベースにした合金を用いることが好ましく、耐食性及びコストの観点から、特に、AlにCr、Ti、Zr、Hf、Si、Cu等を0.5 at%以上10 at%以下の割合で加えた合金を用いることが好ましい。

【0030】反射層の膜厚は、記録層で発生した熱を効率よく逃がし、コントラストやC/N(搬送波対雑音比)を高める効果(光学的エンハンス効果)が得られる範囲であればよく、一般的には、30 nm以上300 nm以下が好ましい。反射層の膜厚が30 nm未満であると光学的エンハンス効果が低下する。300 nmを超えると、記録層を加熱するために必要なレーザーパワーが大きくなるため好ましくない。

【0031】反射層の上には、膜の保護と強化を目的として合成樹脂膜を設けることが好ましい。この合成樹脂膜としては、紫外線硬化型樹脂(ウレタン系、ウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系、アクリル系、シリコン系、ポリエステル系)や、ホットメルト系の接着剤等を用いることができる。このような合成樹脂膜の膜厚は、光情報記録媒体の使用形態(例えば、2枚のディスクを貼り合わせて使用するか、1枚のディスク

をそのまま使用するか)によっても異なるが、5  $\mu$ m以上50  $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。図1に示す層構造の相変化型光ディスクを以下のようにして作製した。まず、基板1として、直径120 mm、厚さ0.6 mmで、中心穴を有する円板であって、片面に、幅0.74  $\mu$ mの案内溝を、トラックピッチ1.48  $\mu$ mで螺旋状に有するポリカーボネート基板を用意した。

【0033】この基板1の案内溝が形成されている側の面に、ZnSと $SiO_2$ との混合物( $SiO_2$ の含有率20 mol%)からなるターゲットを用いて、高周波スパッタリング法により、厚さ90 nmの第一保護層2を形成した。この第一保護層2の成膜は、真空度 $1.0 \times 10^{-5}$  Torr以下の真空装置内で、スパッタリングガスとしてArガスをを用い、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 等のガスは一切添加しないで行った。また、Arガスは全圧で $5 \times 10^{-3}$  Torrになる流量で導入した。

【0034】次に、この第一保護層2の上に、ビスマスからなるターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガスをチャンバ内へ導入して、直流スパッタリング法により1 nmの結晶化促進層3を成膜した。チャンバ内への窒素とアルゴンの導入は、流量比が体積比で窒素：アルゴン＝20：100となるようにして行った。これにより、スパッタリング雰囲気における窒素ガスのアルゴンガスに対する体積比を0.20とした。

【0035】次に、基板1の結晶化促進層3が成膜された面に、500 Wのパワーで5分間ハロゲンランプを照射した。この光照射により第一記録層の下地である結晶化促進層と基板を加熱した。次に、この結晶化促進層3の上に、Ge-Te-Sb合金からなるターゲットを用い、アルゴンガスのみをチャンバ内へ導入して、直流スパッタリング法により膜厚16 nmの第一記録層4を形成した。この第一記録層4の成膜を上記光照射の直後に行うことにより、第一記録層の成膜中の温度を75℃に保持した。組成分析の結果、第一記録層4の組成はGe23.0Te53.9Sb23.1であった。

【0036】次に、この第一記録層4の上に、Ge-Te-Sb合金からなる第一記録層4と同じターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガスをチャンバ内へ導入して、直流スパッタリング法により膜厚8 nmの第二記録層5を成膜した。チャンバ内への窒素とアルゴンの導入は、流量比が体積比で窒素：アルゴン＝6：100となるようにして行った。これにより、スパッタリング雰囲気における窒素ガスのアルゴンガスに対する体積比を0.06とした。組成分析の結果、第二記録層5をなす主成分の組成はGe23.0Te53.9Sb23.1であった。また、第二記録層5には窒素ガスの導入量に応じた窒素が含まれている。

【0037】次に、この第二記録層5の上に、第一保護層2と同じターゲットを用いた高周波スパッタリング法により、厚さ12nmの第二保護層6を形成した。この第二保護層6の成膜は、真空度 $1.0 \times 10^{-5}$ Torr以下の真空装置内で、スパッタリングガスとしてArガスをを用い、スパッタリング雰囲気中に $O_2$ ガス、 $H_2$ ガス、および $N_2$ ガスを添加して行った。 $O_2$ ガスは分圧 $70 \times 10^{-6}$ Torrとなるように、 $H_2$ ガスは分圧 $50 \times 10^{-6}$ Torrとなるように、 $N_2$ ガスは分圧 $10 \times 10^{-6}$ Torrとなるように添加した。Arガスは、 $H_2$ ガス、 $N_2$ ガス、および $O_2$ ガスを添加後、全圧が $5 \times 10^{-3}$ Torrとなるように流量を調節して導入した。

【0038】次に、この第二保護層6の上に、Al-Cr合金(Crの含有率2at%)をターゲットとして用い、直流スパッタリング法により厚さ約200nmの反射層7を形成した。さらに、この上に、アクリル系の紫外線硬化型樹脂をスピコート法により $10 \mu m$ 塗布した後、紫外線を照射して硬化させることにより合成樹脂膜8を形成した。

【0039】このようにして得られた相変化型光ディスクをサンプル No. 1とする。次に、第二記録層5の成膜方法が下記の点で異なる以外はサンプル No. 1と全く同様の方法で、相変化型光ディスクを作製した。すなわち、第二記録層5の成膜時にチャンバ内に導入する窒素ガスとアルゴンガスの流量比を、窒素：アルゴン=12：100とした。組成分析の結果、第二記録層5をなす主成分の組成はサンプル No. 1と同じであった。また、第二記録層5には窒素ガスの導入量に応じた窒素が含まれている。この相変化型光ディスクをサンプル No. 2とする。

【0040】次に、第二記録層5の成膜方法が下記の点で異なる以外はサンプル No. 1と全く同様の方法で、相変化型光ディスクを作製した。すなわち、第二記録層5の成膜時にチャンバ内に導入する窒素ガスとアルゴンガスの流量比を、窒素：アルゴン=19：100とした。組成分析の結果、第二記録層5をなす主成分の組成はサンプル No. 1と同じであった。また、第二記録層5には窒素ガスの導入量に応じた窒素が含まれている。この相変化型光ディスクをサンプル No. 3とする。

【0041】次に、第一記録層4の膜厚を12nmとし、第二記録層5の膜厚を12nmとした以外は、サンプル No. 1と全く同様の方法で、相変化型光ディスクを作製した。この相変化型光ディスクをサンプル No. 4とする。次に、第一記録層4の膜厚を24nmとし、第二記録層5を形成しなかった以外は、サンプル No. 1と全く同様の方法で、相変化型光ディスクを作製した。この相変化型光ディスクをサンプル No. 5とする。

【0042】次に、第一記録層4を形成しなかった点、および第二記録層5の成膜方法が下記の点で異なる以外はサンプル No. 1と全く同様の方法で、相変化型光ディ

スクを作製した。すなわち、第二記録層5の成膜時にチャンバ内に導入する窒素ガスとアルゴンガスの流量比を、窒素：アルゴン=1：100とした。組成分析の結果、第二記録層5をなす主成分の組成はサンプル No. 1と同じであった。また、第二記録層5には窒素ガスの導入量に応じた窒素が含まれている。また、第二記録層5を24nmとした。この相変化型光ディスクをサンプル No. 6とする。

【0043】次に、第一記録層4を形成しなかった点、および第二記録層5の膜厚を24nmとした点で異なる以外はサンプル No. 1と全く同様の方法で、相変化型光ディスクを作製した。組成分析の結果、第二記録層5をなす主成分の組成はGe23.0Te52.2Sb24.8であった。また、第二記録層5には窒素ガスの導入量に応じた窒素が含まれている。この相変化型光ディスクをサンプル No. 7とする。

【0044】なお、サンプル No. 1～3については、初期化前後の反射率測定と、初期化無しで記録した場合の特性評価を行うため、同じ相変化型光ディスクを2枚ずつ作製した。

〔反射率の評価〕このようにして得られた相変化型光ディスクの各サンプルについて、初期化工程を行わないで波長650nmでの反射率を測定した。反射率の測定は、ディスク面の案内溝のない平坦な部分で行った。この反射率測定の後、No. 1～4およびNo. 7のサンプルについては、以下の条件で初期化工程を行い、その後に波長650nmでの反射率を測定した。これらの反射率の測定結果を、各サンプルの構成の違いとともに下記の表1に示す。

【0045】初期化工程は、ディスクを線速度8m/sで回転させながら、波長が820nmで出力が1Wの半導体レーザ光を、ディスク面に照射することにより行った。使用したレーザビームの断面形状は、長軸 $96 \mu m$ 、短軸 $1.5 \mu m$ の楕円である。そのため、案内溝間の平坦な領域も案内溝と同じ状態に初期化されることになる。

【0046】

【表1】

No.	第一記録層の膜厚	第二記録層		反 射 率 (%)	
		$N_2/Ar$	膜厚	初期化前	初期化後
1	16nm	0.06	8nm	15.4	18.0
2	16nm	0.12	8nm	15.6	17.8
3	16nm	0.19	8nm	15.6	17.2
4	12nm	0.06	8nm	12.1	18.3
5	24nm	なし		19.4	—
6	なし	0.01	24nm	3.1	—
7	なし	0.06	24nm	3.2	16.8



【0047】この表から分かるように、No. 1～4は、記録層が窒素を含まない第一記録層と窒素を含む第二記録層の二層構造で構成されているため、成膜直後に第一記録層が結晶状態になることにより、初期化工程前の反射率が No. 6 および 7 と比較して著しく高くなっている。なお、No. 4 は No. 1～3 と比較して反射率が低い、これは第一記録層の膜厚が No. 1～3 より薄いためである。

【0048】これに対して、No. 6 および 7 は、記録層が窒素を含む第二記録層のみで構成されているため、成膜直後の記録層は結晶状態にならないことから、初期化工程前の反射率が著しく低くなっている。また、No. 5 は、記録層が窒素を含まない第一記録層のみで構成されているため、成膜直後の記録層全体が結晶状態になることにより、初期化工程前の反射率が著しく高くなっている。

【0049】また、初期化工程後に反射率が増加するのは、初期化工程によって第二記録層が結晶状態になるためと推測される。

〔情報を正しく記録できる記録パワー範囲の評価〕前述のようにして得られたサンプル No. 1～3, 5, 7 の各相変化型光ディスクの薄膜形成側の面に、カチオン重合系の紫外線硬化型接着剤を用いて、基板のみからなるダミーディスクを貼り付けた。この貼り付けは、サンプル No. 1～3, 5 については初期化工程を行わないで、No. 7 については初期化工程を行った後に行った。なお、サンプル No. 1～3, 5 については、基板の貼り付け後に初期化工程を行わなかった。このようにして、基板貼り合わせ構造の光ディスク（サンプル No. 1～3, 5 は無初期化のもの、サンプル No. 7 は初期化済みのもの）を作製した。

【0050】これらの光ディスクを駆動装置（対物レンズの開口数 0.60、レーザ波長 650 nm）にかけて、線速度 6 m/s で回転させながら、記録信号に応じて強度変調させたレーザビームを照射することにより、8/16 変調のランダムパターン信号を同一トラックに 10 回オーバーライトした。10 回とも、同じピークパワーおよびバイアスパワーに強度変調させたレーザビームを用いた。

【0051】このオーバーライトされた信号を再生パワー 1.0 mW の条件で再生して、その再生信号のジッタをジッタアナライザにより測定し、その標準偏差  $\sigma$  を得た。この値を用いて、ジッタの  $T_w$ （ウィンドウ幅、ここでは 34.2 nsec）に対する割合（ $\sigma/T_w$ ）を求めた。各サンプルについて、以下の手順で、情報を正しく記録できる記録パワー範囲の測定を行った。

【0052】まず、バイアスパワーを 5.2 mW に固定して、上記方法によるオーバーライトを種々のピークパワーで行った後、上記方法による再生信号のジッタ測定を行うことを繰り返した。そして、 $\sigma/T_w$  が 13% と

なるピークパワーを調べた。このピークパワーを 1.2 倍した値を、仮の標準ピークパワーとした。次に、ピークパワーを仮の標準ピークパワーに固定して、上記方法によるオーバーライトを種々のバイアスパワーで行った後、上記方法による再生信号のジッタ測定を行うことを繰り返した。そして、 $\sigma/T_w$  が 13% となる、低パワー側のバイアスパワー（Blow）と高パワー側のバイアスパワー（Bhigh）を求め、これらの値から、標準バイアスパワー（Bcenter）=（Blow + Bhigh）/2 を算出した。

【0053】次に、バイアスパワーを標準バイアスパワー（Bcenter）に固定して、上記方法によるオーバーライトを種々のピークパワーで行った後、上記方法による再生信号のジッタ測定を行うことを繰り返した。そして、 $\sigma/T_w$  が 13% となるピークパワーを調べた。このピークパワーを 1.2 倍した値を正式な標準ピークパワー（PH）として算出し、この標準ピークパワー（PH）に対する、オーバーライト時のピークパワー（P）の比（P/PH）を算出した。

【0054】この比（P/PH）とジッタ測定値（ $\sigma/T_w$ ）との関係を、図 3 のグラフに示す。DVD-RAM の場合には、 $\sigma/T_w$  を 8.5% 以下とすることが好ましい（DVD-RAM Specification Ver.1.0 参照）。下記の表 2 に、 $\sigma/T_w$  が 8.5% 以下となる P/PH の範囲とその幅を示す。

【0055】

【表 2】

No.	$\sigma/T_w \leq 8.5\%$ となる (P/PH) の範囲	幅
1	0.91～1.25	0.34
2	0.91～1.28	0.37
3	無し	—
5	0.89～1.16	0.27
7	0.89～1.34	0.45

※No. 7 のみ初期化有り

【0056】この表から分かるように、No. 1, 2 は、No. 5 と比較して、 $\sigma/T_w$  が 8.5% 以下となる P/PH の範囲が広い。すなわち、No. 1, 2 は、DVD-RAM の場合に、情報を正しく記録できる記録パワー範囲が広い。No. 3 は、No. 1, 2 と比較して同じ P/PH での  $\sigma/T_w$  が高いが、これは第二記録層に含まれる窒素の量が No. 1, 2 よりも多いためと推定される。ただし、No. 3 は No. 1, 2 より、P/PH の変化に伴う  $\sigma/T_w$  の変化量が小さく、特に高パワー域での増大率が小さい。また、No. 3 は、 $\sigma/T_w$  が 11.5% 以下となる P/PH の範囲は広い。

〔オーバーライトパワートレランスの評価〕次に、前述のようにして基板を貼りつけた No. 1～3, 5, 7 の各

光ディスクに対して、前記と同じ記録信号を、まず、ピークパワーおよびバイアスパワーを各サンプル毎に標準ピークパワーおよび標準バイアスパワーの1.05倍とし、これ以外は同じ条件で1回記録した。その後、同一トラックに、同じ記録信号を、ピークパワーおよびバイアスパワーを各サンプル毎に標準ピークパワーおよび標準バイアスパワーの0.90倍とし、これ以外は同じ条件で1回オーバーライトした。

【0057】このオーバーライトされた信号を再生パワー1.0mWの条件で再生して、その再生信号のジッタをジッタアナライザにより測定し、その標準偏差 $\sigma$ を得た。この値から上記と同様にして $\sigma/Tw$ を求めた。これらの結果を下記の表3に示す。

【0058】

【表3】

No.	$\sigma/Tw$ (%)
1	9.10
2	9.08
5	12.05
7	9.02

※No.7のみ初期化有り

【0059】この表から分かるように、No.1, 2の $\sigma/Tw$ はNo.7の $\sigma/Tw$ と同等であったが、No.5の $\sigma/Tw$ はNo.1, 2, 7の $\sigma/Tw$ よりも著しく高くなっている。すなわち、No.1, 2は、No.5よりもオーバーライトパワートレランスに優れていることが分かる。

【繰り返し記録耐久性の評価】次に、前述のようにして基板を貼りつけたNo.1~3, 5, 7の各光ディスクに対して、前記と同じ記録信号を、ピークパワーを各サンプル毎に標準パワーとし、これ以外は同じ条件で同じトラックに10万回オーバーライトした。

【0060】このオーバーライトされた信号を再生パワー1.0mWの条件で再生して、その再生信号のジッタをジッタアナライザにより測定し、その標準偏差 $\sigma$ を得た。この値から上記と同様にして $\sigma/Tw$ を求めた。また、記録セクタ始端部における波形潰れ量を以下のようにして測定した。まず、10回オーバーライト後の記録セクタ始端部の再生信号をオシロスコープで観察し、記録セクタ始端部の4T信号の振幅( $V_{pp}$ )を測定した。次に、10万回オーバーライト後にも同様に記録セクタ始端部の再生信号をオシロスコープで観察して、記録セクタ始端部の4T信号の振幅が( $V_{pp}/2$ )以下となっ

ている領域のバイト数を、波形潰れ量として測定した。

【0061】これらの結果を下記の表4に示す。

【0062】

【表4】

No.	$\sigma/Tw$ (%)	波形潰れ量 (バイト)
1	10.72	16.2
2	10.32	15.3
5	18.65	32.1
7	9.35	7.0

※No.7のみ初期化有り

【0063】この表から分かるように、No.1, 2の $\sigma/Tw$ はNo.7の $\sigma/Tw$ と同等であったが、No.5の $\sigma/Tw$ はNo.1, 2, 7の $\sigma/Tw$ よりも著しく高くなっている。また、No.1, 2の波形潰れ量は、No.5の波形潰れ量の約半分であった。これらのことから、No.1, 2は、No.5よりも繰り返し記録の耐久性に優れていることが分かる。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、初期化工程が不要であって、情報を正しく記録できる記録パワー範囲が広く、オーバーライトパワートレランスにも優れ、さらに繰り返し記録の耐久性にも優れた光情報記録媒体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に相当する光情報記録媒体の層構造を示す断面図である。

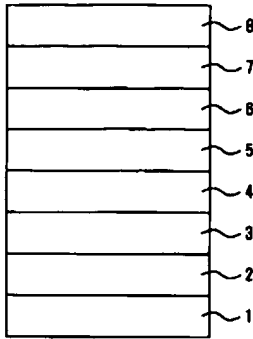
【図2】第一記録層および第二記録層の主成分をなすGe-Sb-Te系合金の、各元素の存在比の好ましい範囲を示す三角グラフである。

【図3】実施形態の各サンプルに関し、標準ピークパワー(PH)に対するオーバーライト時のピークパワー(P)の比(P/PH)と、( $\sigma/Tw$ )との関係を示すグラフである。

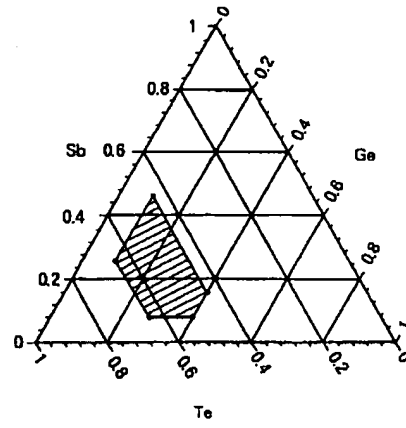
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第一保護層
- 3 結晶化促進層
- 4 第一記録層
- 5 第二記録層
- 6 第二保護層
- 7 反射層
- 8 合成樹脂膜

【圖1】



【圖2】



【圖3】

